

PATENT
88519.0003

Express Mail Label No. EV 324 111 993 US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:

Ken NAKAHARA

Serial No: Not assigned

Filed: February 4, 2004

For: ZnO SYSTEM SEMICONDUCTOR DEVICE

Art Unit: Not assigned

Examiner: Not assigned

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

Mail Stop PATENT APPLICATION

Commissioner for Patents

P.O. Box 1450

Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Enclosed herewith is a certified copy of Japanese patent application No. 2003-071023 which was filed March 14, 2003, from which priority is claimed under 35 U.S.C. § 119 and Rule 55.

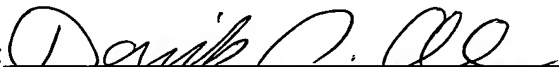
Acknowledgment of the priority document(s) is respectfully requested to ensure that the subject information appears on the printed patent.

Respectfully submitted,

HOGAN & HARTSON L.L.P.

Date: February 4, 2004

By:



Dariush G. Adli

Registration No. 51,386

Attorney for Applicant(s)

500 South Grand Avenue, Suite 1900

Los Angeles, California 90071

Telephone: 213-337-6700

Facsimile: 213-337-6701

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 1 4 日
Date of Application:

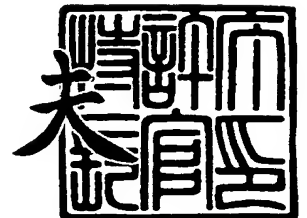
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 7 1 0 2 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 7 1 0 2 3]

出 願 人 ローム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 0 1 3 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 RHM03-042

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01S 5/347

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市右京区西院溝崎町 2 1 番地 ローム株式会社
内

【氏名】 中原 健

【特許出願人】

【識別番号】 000116024

【氏名又は名称】 ローム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100119677

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡田 賢治

【電話番号】 03-3575-2752

【選任した代理人】

【識別番号】 100115794

【弁理士】

【氏名又は名称】 今下 勝博

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 202154

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ZnO系半導体素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】

N型層とP型層を各々1層以上有する半導体素子において、前記P型層のうち少なくとも1層は窒素原子をドーブしたZn極性ZnO系半導体薄膜で形成し、該Zn極性ZnO系半導体薄膜は薄膜成長方向に対してZn極性方向（ $[0001]$ ）であることを特徴とするZnO系半導体素子。

【請求項2】

前記Zn極性ZnO系半導体薄膜を形成するときの下地層はGa極性Ga_N系薄膜若しくはZr極性ZnO基板であることを特徴とする請求項1記載のZnO系半導体素子。

【請求項3】

前記前記Zn極性ZnO系半導体薄膜の窒素原子濃度は、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上であることを特徴とする請求項1又は2記載のZnO系半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体素子のPN接合のP型層として窒素原子をドーブし、薄膜成長方向に対してZn極性方向（ $[0001]$ ）であるP型ZnO薄膜で形成されるZnO系半導体素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

ZnO（酸化亜鉛）薄膜は、光学的に透明で、圧電性やn型半導体特性を有し、例えば表面弾性波（SAW）デバイス、透明薄膜トランジスタ（TFET）などの材料としても有用である。その中でも、表面弾性波素子、ガスセンサー、圧電素子、焦電素子など多くのデバイスが多結晶で既に実用化されている。

【0003】

またZnO薄膜は、これらの用途のほかに光電子素子にも応用が期待されてい

る。すなわち、ZnOは伝導帯の最小値の波数と荷電子帯の最大値の波数が等しい直接遷移半導体であり、禁制帯幅 ($E_g \sim 3.4 \text{ eV}$) が大きく、青色から紫外域の光電子素子材料として期待されてきた。ほぼ同じ波長域をカバーするGaN系化合物に比べても、励起された電子と正孔が同じ波数を持ち、再結合のために運動量の変化を伴わず再結合発光しやすいため励起子結合エネルギーが格段に大きく (ZnOは 60 meV 、GaNは 24 meV)、高効率な励起子発光過程を利用した、単色性に優れた光子の放出が可能であると注目されている。

【0004】

このようにワイドギャップ半導体としての特性を生かした青色、紫外域の発光・受光素子としての応用も期待されているが、ZnO薄膜結晶においては、酸素空孔や格子間亜鉛原子による欠陥などが知られている。このような結晶欠陥が生じると結晶中に原子結合に寄与しない電子が発生してZnO薄膜はN型を示す。不純物による伝導型制御を行なうためにはこれらの欠陥の低減が必須であり、これらの残留電子の濃度低減によってP型ドーピングが可能になる。

【0005】

しかし、高品質な薄膜材料の成長が難しく、酸素空孔によるとみられる残留電子濃度の低減が困難でP型の作製が難しかった。

【0006】

このような状況のもと六方晶系のZnO系材料を用いて環境に配慮した、緑色から紫外の広い領域光の半導体発光素子を得ることを目的としてなされた発明 (例えば特許文献1を参照。) があるが、実用に耐えうるP型ZnO材料に関する開示は乏しく、発光効率の低下をきたさないZnO系半導体素子の開発は課題となっている。

【0007】

ここでP型ZnO薄膜の作製については、Zn極性ZnOバルク基板を用いて窒素原子をドーピングしたP型ZnO薄膜を形成したという報告がある (非特許文献1を参照。)

【0008】

また、結晶欠陥の生成を防止した高品質のZnO単結晶薄膜の成膜方法が求め

られるため、ZnOの極性までも制御することが検討されている。最近、ZnOを極性の制御されたGa極性GaNテンプレート上に成長させることで、ZnO薄膜の成膜方向をO極性或いはZn極性に極性制御することが可能であるとの報告もある（非特許文献2を参照）。

【0009】

【特許文献1】特開2002-118330号公報、特に段落（0041）の箇所

【非特許文献1】APPLIED PHYSICS LETTERS Volume 81, Number 10, 2 September 2002 p. 1830~1832

【非特許文献2】APPLIED PHYSICS LETTERS Volume 77, Number 22, 27 November 2000 p. 3571~3573

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

上記のようにP型のZnO薄膜を形成することは難しく、報告も少ない。本発明者は、窒素原子をドーピングしたZnO薄膜において、窒素原子ドーピング量が少ないとP型にならないことに鑑み、安定したP型を作製するためには窒素原子のドーピング量を増やしたZnO層を得る必要があり、さらにZnO薄膜の極性と窒素原子のドーピング量と間に相関関係があることを見出し、本発明を完成させた。安定なP型ZnO層の作製が可能となれば、作製が容易なN型ZnO層との組合せ或いは異なる組成のP型層若しくはN型層との組合せが可能となり、さまざまな形態のZnO系半導体素子の作製が可能となる。本発明の目的は、このような安定したP型ZnO層を備えたZnO系半導体素子を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するために本発明は、ZnO薄膜の極性と窒素原子のドーピング量との間の相関関係に着目してなされたものである。すなわち本発明に係るZnO系半導体素子は、N型層とP型層を各々1層以上有する半導体素子におい

て、前記P型層のうち少なくとも1層は窒素原子をドーピングしたZn極性ZnO系半導体薄膜で形成し、該Zn極性ZnO系半導体薄膜は薄膜成長方向に対してZn極性方向（ $[0001]$ ）であることを特徴とする。ここで、前記Zn極性ZnO系半導体薄膜を形成するときの下地層はGa極性GaN系薄膜若しくはZr極性ZnO基板であることが好ましい。さらに前記前記Zn極性ZnO系半導体薄膜の窒素原子の濃度は $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上であることがより好ましい。

【0012】

【実施例】

以下、実施例を示しながら本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの記載に限定して解釈されない。

【0013】

（窒素原子ドーピングZn極性ZnO薄膜の作製）

基板は、c面（ 0001 ）サファイア基板上にアンドープGaN（ $4 \mu\text{m}$ ）を成膜させたものを基板とした。このときGaN薄膜はGa極性（ 0001 ）GaNエピタキシャル成長膜とした。このアンドープGaN薄膜はMOCVD法により公知公用の原料ガスを用いて形成した。例えばトリメチルガリウムをガリウム源、アンモニアを窒素源、窒素ガス、水素ガスをキャリアガスとする。

【0014】

次に非特許文献2で記載された方法を用いて、ZnO薄膜を極性制御して析出させた。すなわち、GaNテンプレートをHCl処理した後、成膜チャンバ内でZnO薄膜を形成させる前にGa極性（ 0001 ）面を金属Znの成長前照射した。このときの条件は 700°C 、3分とした。

【0015】

金属Znで照射したまま、析出温度を $400 \sim 650^\circ\text{C}$ 、例えば 500°C とし、到達真空度 $1.33 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ （ $1 \times 10^{-9} \text{ torr}$ ）の条件で、RS-MBE（Radical Source Molecular Beam Epitaxy）法により、金属ZnをZn源としてRF酸素プラズマ及びRF窒素プラズマを生じさせて成膜を行なった。これにより窒素原子ドーピングZn極性ZnO薄膜が形成された。膜厚は 500 nm とした。RF窒素プラズマの導入によ

り、窒素原子がドーピングされた。

【0016】

(窒素原子ドーピング極性 ZnO 薄膜の作製)

基板は、窒素原子ドーピング極性 ZnO 薄膜を成膜させる場合と同様のものを用いた。次に ZnO 薄膜を形成させる前に Ga 極性 (0001) 面について RF 酸素プラズマ照射処理を行なった。このときの条件は 700℃、15 秒とした。

【0017】

RF 酸素プラズマ処理を行なった後、析出温度を例えば 500℃とし、到達真空度 $1.33 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ ($1 \times 10^{-9} \text{ torr}$) の条件で、RS-MBE (Radical Source Molecular Beam Epitaxy) 法により、金属 Zn を Zn 源として RF 酸素プラズマ及び RF 窒素プラズマを生じさせて成膜を行なった。これにより窒素原子ドーピング極性 ZnO 薄膜が形成された。膜厚は 500 nm とした。O 極性 ZnO 薄膜の場合も、RF 窒素プラズマの導入により、窒素原子がドーピングされた。

【0018】

窒素原子をドーピングした Zn 極性若しくは O 極性の ZnO 薄膜は ZnO 薄膜の場合を例として述べたが、ZnO 系半導体薄膜としても良い。ZnO 系半導体とは ZnO、ZnCdO、ZnMgO、ZnCdMgO、ZnOSe、ZnOS 等及びその組み合わせである。

【0019】

図 1 に ZnO の結晶構造における Zn 極性方向と O 極性方向を示した。ZnO の構造の基本単位は図 1 に示すごとくの形状を有し、[0001] 方向が Zn 極性である。

【0020】

本発明に係る ZnO 系半導体素子は、N 型層と P 型層を各々 1 層以上有する半導体素子であり、P 型層のうち少なくとも 1 層は窒素原子をドーピングした Zn 極性 ZnO 系半導体薄膜で形成したものである。さらにこの Zn 極性 ZnO 系半導体薄膜は薄膜成長方向に対して Zn 極性方向 ([0001]) に揃えて形成されたものである。すなわち、半導体素子は基板上に P 型層若しくは N 型層を積層させ

て形成するが、図2に示すように基板に各層を形成する際の積層方向に対してZnO系半導体薄膜のZn極性方向（ $[0001]$ ）が揃うように形成させる。本願発明のZnO系半導体素子は基板上にZnO系半導体薄膜の積層で形成される半導体素子であって、各ZnO系半導体薄膜は基板から積層構造へ向かう向きがZn極性方向で構成されている。

【0021】

特に、Zn極性ZnO系半導体薄膜を形成するときの下地層はGa極性GaN系薄膜若しくはZr極性ZnO基板が例示できる。Ga極性GaN系薄膜の場合、Ga極性GaN系薄膜上に窒素原子ドープZnO薄膜を形成する前にZn処理を行なうこととなるが、Ga極性GaN層とZn極性ZnOとの間には界面層を形成することなく接合される。

【0022】

極性の評価は塩酸エッチングで行なった。塩酸100に対して水5を混合した塩酸を用いて室温で10秒処理した場合、Zn極性ZnO薄膜はほとんど溶解しないが、O極性ZnO薄膜は溶解する。したがって、溶解速度により極性を評価した。最表面の構成によりイオン交換のしやすさなどが関与していると推測している。

【0023】

このように作製した窒素原子ドープZn極性ZnO薄膜と窒素原子ドープO極性ZnO薄膜について、2次イオン質量分析法（SIMS）を用いて、ZnO薄膜の深さ方向に対する窒素原子のドーピング量の関係を調べた。結果を図3に示した。図3に示すように、ZnO中に取り込まれる窒素原子の量は、Zn極性においては約 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であり、一方O極性においては約 $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。Zn極性ZnO薄膜には、同条件にもかかわらずO極性ZnO薄膜と比較して一桁以上も窒素原子が多くドーピングできることがわかった。このようにZn極性ZnO薄膜が形成する際に多くの窒素原子が取り込まれる理由は定かでないが、本発明者は析出時の表面状態が窒素を取り込むような触媒作用を持つと推測している。

【0024】

窒素ドーピングZnO薄膜は、残量電子濃度が高いため一般に窒素ドーピング量が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度ではP型半導体にならない。しかし、本願のZnO系半導体素子を構成する窒素原子ドーピングZn極性ZnO薄膜は、窒素原子を高濃度でドーピングできたため安定したP型半導体になる。

【0025】

青色・近紫外領域の発光・レーザー発振を目指して、以前からIII-V族半導体(GaN)等の研究が盛んに行われてきたが、現在II-VI族に属する酸化物半導体ZnOが発光素子の次世代材料として脚光を浴びている。現在、ZnOからは次の2種類の発光が確認されている。すなわち(1)緑色～黄色波長帯の発光: 酸素欠陥状態(ZnOにおいてZn原子の数>O原子の数である状態)からの発光、(2)近紫外線波長帯の発光: ZnOのエキシトンに起因する発光である。385nm付近の近紫外線波長帯の発光を得るためには、本願のZnO系半導体素子を構成する上記窒素原子高ドーピングZn極性ZnO薄膜のようにエピタキシャル成長単結晶薄膜が必要であり、且つ極性も揃った結晶性の良い薄膜が求められる。

【0026】

窒素原子高ドーピングZn極性ZnO薄膜をP型層としたZnO系半導体素子としては図4～図6に示した形態が例示できる。図4 ホモ接合の一形態、図5はシングルヘテロ接合(SH)の一形態、図6はダブルヘテロ接合(DH)の一形態を示したものである。

【0027】

図中、ZnO(N型)の材料として例をあげれば、六方晶のZnO、Zn(OS)、Zn(OSe)、Zn(OTe)、Zn(OSSe)、Zn(OSeTe)、Zn(OSTe)などがあげられる。また、ノンドーピングZnOは、酸素空孔が存在するためN型伝導を示す。さらにB、Al、Ga、In、Si、FをドナーとしてドーピングすることによりN型の伝導性を制御することができる。

【0028】

【発明の効果】

本発明ではZnO薄膜の極性と窒素原子のドーピング量と間にある種の相関関

係、すなわち、窒素源を含む雰囲気中で Zn 極性を有するように形成した ZnO 薄膜は窒素原子が高濃度でドーピングされているという関係を利用して、安定な P 型 ZnO 系半導体層を形成するに至った。基板の積層方向について極性が Zn 極性でそろえるようにしたため、結晶が高品位であり、発光効率の低下が少ない。したがって、安定な P 型 ZnO 層の作製が可能となれば、作製が容易な N 型 ZnO 層と組合せ或いは異なる組成の P 型層若しくは N 型層とを組合せが可能となり、さまざまな形態の ZnO 系半導体素子の作製が可能となる。本発明により、このような安定した P 型 ZnO 層を備えた ZnO 系半導体素子が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 ZnO の結晶構造に対する Zn 極性方向と O 極性方向とを説明するための図である。

【図 2】 本発明に係る ZnO 系半導体素子の Zn 極 ZnO 薄膜層と基板との位置関係を示す図である。

【図 3】 窒素原子ドーピング Zn 極性 ZnO 薄膜と窒素原子ドーピング O 極性 ZnO 薄膜について、ZnO 薄膜の深さ方向に対する窒素原子のドーピング量の関係を示す図である。

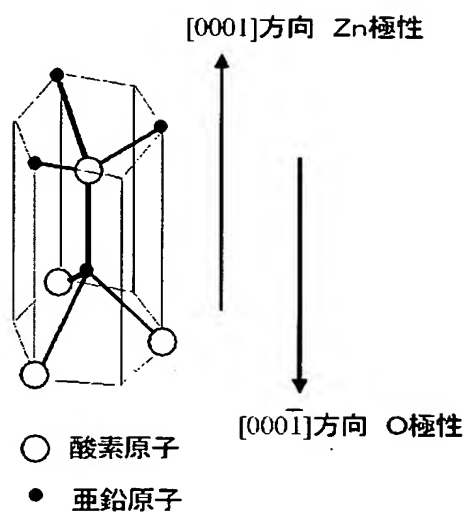
【図 4】 窒素原子高ドーピング Zn 極性 ZnO 薄膜を P 型層とした ZnO 系半導体素子の一形態を示す図であって、ホモ接合の場合を示す。

【図 5】 窒素原子高ドーピング Zn 極性 ZnO 薄膜を P 型層とした ZnO 系半導体素子の一形態を示す図であって、シングルヘテロ接合の場合を示す。

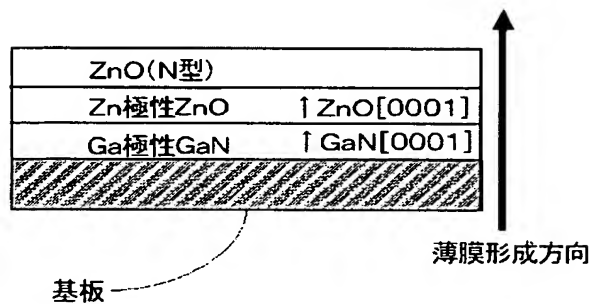
【図 6】 窒素原子高ドーピング Zn 極性 ZnO 薄膜を P 型層とした ZnO 系半導体素子の一形態を示す図であって、ダブルヘテロ接合の場合を示す。

【書類名】 図面

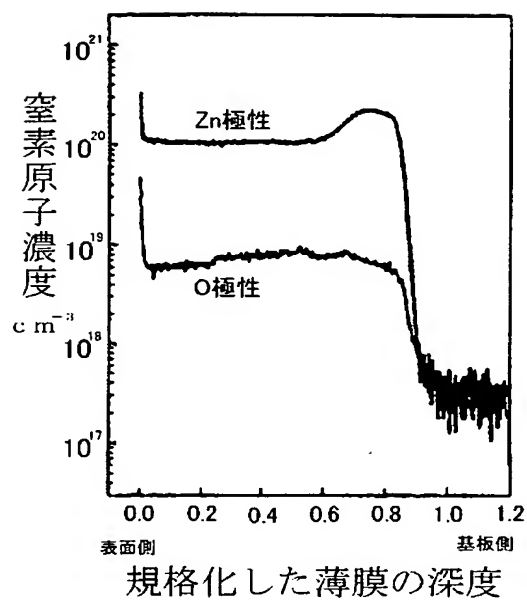
【図 1】



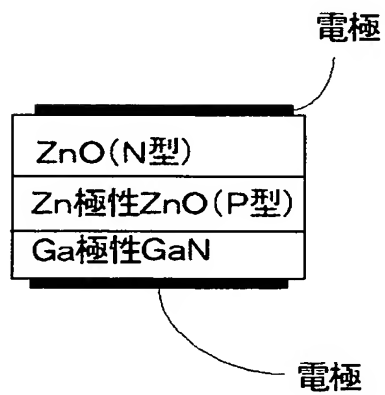
【図 2】



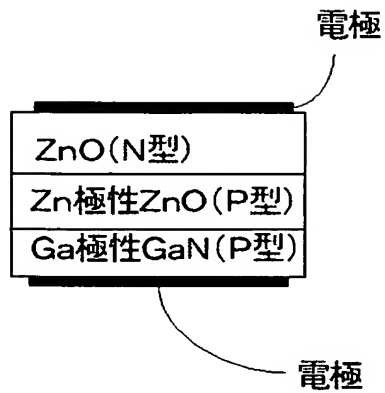
【図 3】



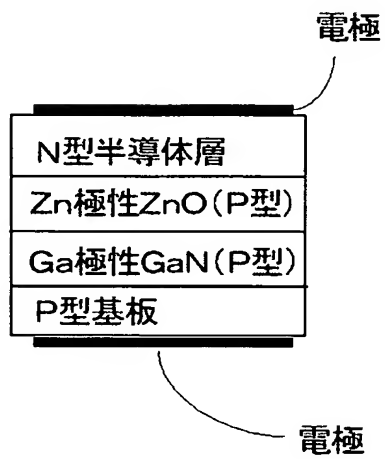
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

安定したP型ZnO層を備えたZnO系半導体素子を提供するため、ZnO薄膜中に高濃度で窒素原子をドーピングする。安定なP型ZnO層の作製により、作製が容易なN型ZnO層との組合せ或いは異なる組成のP型層若しくはN型層との組合せを可能とし、さまざまな形態のZnO系半導体素子を提供する。

【解決手段】

本発明に係るZnO系半導体素子は、N型層とP型層を各々1層以上有する半導体素子において、前記P型層のうち少なくとも1層は窒素原子をドーピングしたZn極性ZnO系半導体薄膜で形成し、該Zn極性ZnO系半導体薄膜は薄膜成長方向に対してZn極性方向（ $[0001]$ ）であることを特徴とする。

【選択図】 図3



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 7 1 0 2 3
受付番号	5 0 3 0 0 4 2 6 1 8 4
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 5 年 3 月 1 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 3月14日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 7 1 0 2 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 1 6 0 2 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市右京区西院溝崎町 2 1 番地

氏 名

ローム株式会社